

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(9)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 299 191  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88108886.8

(22) Anmeldetag: 03.06.88

(51)

Int. Cl. 4: A01N 47/24 , A01N 47/20 ,  
A01N 47/18 , A01N 47/12 ,  
B27K 3/50 , //(A01N47/24,  
43:40,33:12),(A01N47/20,43:40,  
33:12),(A01N47/18,43:40,33:12),  
(A01N47/12,43:40,33:12)

(30)

Priorität: 09.06.87 DE 3719194

(33)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.01.89 Patentblatt 89/03

(34)

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71)

Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72)

Erfinder: Lehmann, Rudolf, Dr.  
Schnugsheide 2  
D-5653 Leichlingen(DE)  
Erfinder: Leinen, Hans Theo, Dr.  
Gertrudistrasse 2  
D-4000 Düsseldorf(DE)  
Erfinder: Orth, Reinhard, Dr.  
Marie Curie-Strasse 1  
D-4019 Monheim(DE)  
Erfinder: Müller, Hans-Jürgen, Dr.  
Bahlenstrasse 99  
D-4000 Düsseldorf(DE)

(36)

Fungizide Wirkstoffgemische.

(37)

Antimikrobiell wirksame Gemische enthalten quarternäre Ammoniumverbindungen und Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindungen im Gewichtsverhältnis von 0,3 : 1 bis 9 : 1.

EP 0 299 191 A1

## Fungizide Wirkstoffgemische

Die Erfindung betrifft fungizide Wirkstoffgemische, insbesondere antimikrobiell wirksame Gemische mit einem Gehalt an quaternären Ammoniumverbindungen und Jodpropinyloxy-ethanol-carbamaterverbindungen.

Die Verwendung von quartären Ammoniumhalogeniden als Wirkstoffe in antimikrobiellen Mitteln ist seit langem bekannt, siehe beispielsweise K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, 2. Auflage, Band 1, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1964, Seite 984 und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 19, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1982, Seite 530. Auch die Verwendung von Jodpropinyloxy-ethanol-carbamaten als Bakterizide und Fungizide ist seit längerer Zeit bekannt, siehe beispielsweise DE 32 16 895 A1.

Auf dem Gebiet der Desinfektions- und Konservierungsmittel besteht unter den Gesichtspunkten des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit ein Bedürfnis nach Wirkstoffen und Wirkstoffkombinationen, die schon bei geringen Anwendungskonzentrationen eine hinreichende antimikrobielle Wirkung zeigen. In diesem Zusammenhang sind nicht nur neue Verbindungen von Interesse, sondern auch synergistisch wirkende Kombinationen bereits bekannter Wirkstoffe.

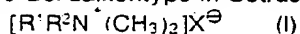
Es wurde gefunden, daß Kombinationen aus quartären Ammoniumhalogeniden vom Benzalkontyp und Jodpropinyloxy-ethanol-carbamaten eine synergistische antimikrobielle Wirkung zeigen, wenn die beiden Komponenten in einem bestimmten Gewichtsverhältnis zueinander vorliegen.

Gegenstand der Erfindung sind antimikrobiell wirksame Gemische enthaltend

a) mindestens eine antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindung und

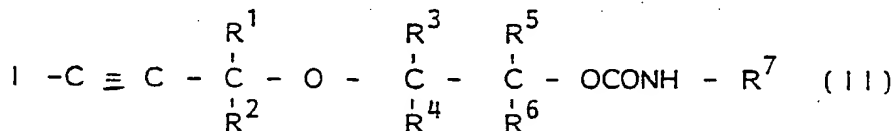
b) mindestens eine antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamaterverbindung, wobei die Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a : b im Bereich von 0,3 : 1 bis 9 : 1 vorliegen.

Dabei kommen als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen insbesondere Substanzen des Benzalkontyps in Betracht, die der Formel I



entsprechen, in der  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sein können und einen vorzugsweise geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest und  $X^-$  ein Halogenidanion, insbesondere ein Chloridanion darstellen, wobei nur einer der Reste  $R^1$  oder  $R^2$  ein Benzylrest sein kann. Diese quartären Ammoniumverbindungen können in den erfindungsgemäßen Gemischen als chemische Individuen oder als Gemische enthalten sein. Beispiele für derartige antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen sind Benzyl-dimethyl-n-decylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-n-dodecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-n-tetradecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-n-octadecylammoniumchlorid und Benzyl-dimethyl-kokosalkylammoniumchlorid, in dem der Rest R aus der Formel I von dem hydrierten Fettsäuregemisch des Kokosöls abgeleitet ist sowie Dioctyldimethyl-dimethylammoniumchlorid und Didecyldimethylammoniumchlorid. Benzyl-dimethyl-n-dodecylammoniumchlorid und Benzyl-dimethyl-n-tetradecylammoniumchlorid sowie Gemische dieser Verbindungen können dabei eine bevorzugte Stellung einnehmen.

Als antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamaterverbindungen eignen sich insbesondere 2-(3-Iod-2-propinyloxy)-ethanol-carbamate der allgemeinen Formel (II)



in der  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder cyclische Alkylreste mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammengekommen  $-(CH_2)_n$ -bedeuten, wobei n 4 bis 6 ist,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$ , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Arylreste oder  $CCl_3$  bedeuten oder  $R^3$  und  $R^5$  oder  $R^4$  und  $R^6$  zusammengekommen  $-(CH_2)_n$  bedeuten, wobei n 3 bis 5 ist, und  $R^7$  Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder cyclische Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylreste, substituierte Arylreste, Aralkylreste oder Arylsulfonylreste bedeutet.

Beispiele für lineare oder verzweigte Alkylreste oder Alkenylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für die  $R^1$  und  $R^2$  stehen, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl und deren verzweigte Isomere, Vinyl, Allyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl und Hexenyl sowie die entsprechenden Isomeren der genannten Alkenyle mit 4, 5 und 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für cyclische

Alkylreste mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, für die R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen, sind Cyclopentan, Cyclohexan und Cycloheptan. Bevorzugt werden Verbindungen der Formel (II) in denen beide Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleichzeitig Wasserstoff oder gleichzeitig Methyl sind, sowie solche, in denen von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ein Substituent Wasserstoff ist, während der andere Methyl darstellt.

5 Beispiele für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für die R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> stehen, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, wobei Methyl bevorzugt wird.

Beispiele für Arylreste, für die R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> stehen, sind Phenyl und Naphthyl.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in denen von den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> mindestens 4 Reste Wasserstoff bedeuten.

10 Beispiele für lineare und verzweigte Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für die R<sup>7</sup> steht, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl sowie die verzweigten Isomeren der Alkyle mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für cyclische Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, für die R<sup>7</sup> steht, sind Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

15 Beispiele für Aryl und substituiertes Aryl, für die R<sup>7</sup> steht, sind Phenyl, Naphthyl, Toly, Chlorphenyl, Bromphenyl, Fluorphenyl, Dichlorphenyl und Trichlorphenyl.

Beispiele für Aralkyl und Arylsulfonyl, für die R<sup>7</sup> steht, sind Benzyl und p-Toluolsulfonyl.

Bevorzugt werden Verbindungen, in denen R<sup>7</sup> ein niedriger Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, sowie ein Arylrest oder mit Chlor oder Brom substituierter Arylrest ist.

20 Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen sind solche, in denen R<sup>7</sup> Propyl, Butyl oder Phenyl ist.

Die N-substituierten 2-(3-Iod-2-propinyloxy)-ethanol-carbamate der allgemeinen Formel (II) werden nach an sich bekannten Verfahren (Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Bd. 8, S. 141 - 144 (1952)) durch Umsetzung äquimolarer Mengen der Alkohole mit geeigneten, z.B. im Handel erhältlichen Isocyanaten synthetisiert, wie beispielsweise in der DE 32 16 894 A1 und in der DE 32 16 895 A1 beschrieben ist.

25 Bei der Bestimmung der mikrobiologischen Wirkung an verschiedenen Pilzkulturen konnten mit solchen Gemischen deutlich synergistische Wirkungen beobachtet werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Gewichtsverhältnis der Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a : b im Bereich von 1 : 1 bis 6 : 1 eingestellt.

30 Zur Herstellung gebrauchsfertiger antimikrobieller Mittel können die erfindungsgemäßen antimikrobiell wirksamen Gemische in Form von wasserhaltigen Konzentraten bereitgestellt werden, in denen die Gesamtkonzentration der Komponenten a und b zwischen 3 und 50 Gew.-% ausmachen kann. In den wasserhaltigen gebrauchsfertigen antimikrobiellen Mitteln, wie sie für Desinfektions- und Konservierungszwecke eingesetzt werden, liegt die Gesamtkonzentration der Komponenten a und b im allgemeinen zwischen 0,005 und 35 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Die gebrauchsfertigen antimikrobiell wirksamen Gemische bestehen im einfachsten Fall aus einer wäßrigen Lösung, in der die quartäre Ammoniumverbindung und die Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindung im angegebenen Verhältnis und in der angegebenen Konzentration gelöst sind. In der Mehrzahl der Fälle enthalten die für die praktische Anwendung bestimmten Gemische weitere üblicherweise verwendete Bestandteile, die je nach der vorgesehenen Anwendungsform und dem Anwendungszweck ausgewählt werden. Für flüssige Zubereitungen kommen als Lösungsmittel neben Wasser auch Gemische aus Wasser und wassermischbaren organischen Lösungsmitteln in Betracht, beispielsweise Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylethylenglykol und Propylpropylenglykol. Solche Lösungen lassen sich gut versprühen, wobei man entweder Druckluft anwendet oder ein in der Aerosoltechnik für die Herstellung von 45 Sprays gebräuchliches Treibmittel einsetzt.

Wenn neben der antimikrobiellen Wirkung eine zusätzliche Reinigungswirkung erwünscht ist, können die erfindungsgemäßen Gemische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside enthalten. Beispiele für geeignete Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein Mol Fettalkohol, Alkylcyclohexanol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkylsulfonamid. 50 Von besonderem Interesse sind Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, ein Gemisch aus Oleylalkohol und Cetylalkohol sowie an Mono-, Di- oder Trialkylphenole und an Monoalkylcyclohexanole mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten. Auch gemischte Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an die genannten Verbindungen mit einem aktiven Wasserstoffatom kommen in Betracht. Die genannten Alkoxylierungsprodukte können auch 55 endgruppenverschlossen sein, beispielsweise durch Ether- oder Acetalgruppen.

In den erfindungsgemäßen Gemischen können ferner Gerüstsubstanzen vorhanden sein; als solche eignen sich beispielsweise Alkalisalze der Glukonsäure, insbesondere Natriumglukonat, die Alkalisalze der Nitritotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Hydroxyethandiphosphonsäure, Phosphonobutantricar-

bonsäure, Milchsäure, Citronensäure oder Weinsäure. Weiterhin kommen als Gerüstsubstanzen die wasserlöslichen Saize höhermolekularer Polycarbonsäuren in Betracht, etwa Polymerisate der Maleinsäure, Itakonsäure, Fumarsäure und Zitraconsäure. Auch Mischpolymerisate dieser Säuren untereinander oder mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie z.B. Ethylen, Propylen, Acrylsäure, Vinylacetat, Isobutylen, Acrylamid und Styrol sind brauchbar.

In die erfindungsgemäßen Gemische können auch Reinigungsverstärker wie Fettsäuremono- und -diethanolamide, beispielsweise Kokosfettsäuremonoethanolamid und Kokosfettsäurediethanolamid, und Anlagerungsprodukte von bis zu 4 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid an Alkylamine mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Fettalkohole mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und freie Fettalkohole mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie Reinigungsverstärker auf Cellulosebasis eingearbeitet werden.

Darüberhinaus kann es für weitere Anwendungsbereiche vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäßen Gemische zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Kombination aus quartären Ammoniumverbindungen und Jodpropinyloxy-ethanol-carbamateverbindungen weitere antimikrobiell wirksame Substanzen enthalten.

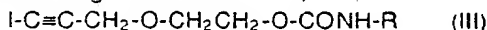
Für die Herstellung gebrauchsfertiger Reinigungslösungen mit desinfizierender Wirkung können neben flüssigen Konzentraten auch feste Produkte, vorzugsweise in Pulver- oder Granulatform bereitgestellt werden, die die erfindungsgemäßen antimikrobiell wirksamen Gemische enthalten.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiell synergistisch wirksamen Gemische können als Desinfektions- und Konservierungsmittel auf vielen Gebieten zum Einsatz gelangen, beispielsweise bei der Flächendesinfektion in Krankenhäusern, Schulen, Badeanstalten, öffentlichen Verkehrsmitteln, gewerblichen Betrieben und Industrieanlagen. Besondere Bedeutung kommt den erfindungsgemäßen Gemischen auf dem Gebiet der Desinfektion in landwirtschaftlichen Betrieben, in Molkereien und Brauereien und anderen Betrieben der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie zu. Ferner können die synergistischen Gemische zum Konservieren von Pflanzenvermehrungsmaterial, insbesondere von Samen und Blumenzwiebeln, eingesetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Gemische bei der Konservierung technischer Produkte wie Farbstoffdispersionen, Klebstoffen, Bohr- und Schneidölen oder Produkten der papier-, pappe- oder lederverarbeitenden Industrie sowie zur Konservierung von Industrie- und Brauchwasser Anwendung finden. Schließlich können die erfindungsgemäßen Gemische auch zum Materialschutz eingesetzt werden, beispielsweise zum Imprägnieren von Holz. Hier können u.a. Kisten, wie sie in der gewerblichen Pilzzucht verwendet werden, wirkungsvoll gegen den Befall durch das Kulturmyzel ausgerüstet werden.

## Beispiele

### Beispiel 1

Als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen wurde Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid (Produkt A) eingesetzt. Als antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamate kamen folgende Verbindungen der Formel (III)



zum Einsatz:

Produkt B: R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-

Produkt C: R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

Produkt D: R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-

Produkt E: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

Produkt F: R = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

Produkt G: R = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-

Produkt A wurde mit den Produkten B bis G zu folgenden erfindungsgemäßen Gemischen kombiniert (GT = Gewichtsteile):

### Gemisch AB 1

4,5 GT Produkt A

1 GT Produkt B

Gemisch AB 2

1 GT Produkt A  
1 GT Produkt B

5

Gemisch AC 1

10 4,5 GT Produkt A  
1 GT Produkt C

15 Gemisch AC 2

1 GT Produkt A  
1 GT Produkt C

20

Gemisch AD 1

4,5 GT Produkt A  
25 1 GT Produkt D

Gemisch AD 2

30

1 GT Produkt A  
1 GT Produkt D

35

Gemisch AE 1

4,5 GT Produkt A  
1 GT Produkt E

40

Gemisch AE 2

45 1 GT Produkt A  
1 GT Produkt E

50 Gemisch AF 1

4,5 GT Produkt A  
1 GT Produkt F

55

Gemisch AF 2

1 GT Produkt A  
1 GT Produkt F

5

Gemisch AG 1

10 4.5 GT Produkt A  
1 GT Produkt G

Gemisch AG 2

1 GT Produkt A  
1 GT Produkt G

20 Die mikrobistatische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Gemische AB 1 bis AG 2 im Vergleich zu den Einzelkomponenten (Produkte A bis G) wurde gegenüber folgenden Testkeimsuspensionen bestimmt:

1. *Candida albicans*  $1 \times 10^8$  Keime/ml
2. *Penicillium cameronense*  $5 \times 10^7$  Keime/ml
3. *Penicillium funiculosum*  $3 \times 10^7$  Keime/ml
- 25 4. *Trichoderma viride*  $6 \times 10^7$  Keime/ml
5. *Aspergillus niger*  $4 \times 10^7$  Keime/ml

Die Hemmkonzentrationen der zu untersuchenden Produkte wurden nach den Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren, Kapitel 2.1, abgedruckt in Zbl. Bakt. Hyg...l. Abt. Orig. B 172, 536-537 (1981) ermittelt. Die Substanzgemische AB 1 bis AG 2 und die Einzelkomponenten A bis G wurden zu wässrigen Stammlösungen gelöst, aus denen durch Zusatz von Würzebouillon die entsprechenden Verdünnungsreihen hergestellt wurden.

Die gefundenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I wiedergegeben.

35

40

45

50

55



TABELLE I

Hemmkonzentrationen der Gemische AB 1 bis AG 2 in ppm im Vergleich zu den Einzelkomponenten A bis G					
Produkt	Testkeim				
	1	2	3	4	5
A*	70	20	7	15	70
B*	70	7	10	15	4,5
AB1	24,5	3,7	3,7	5,5	8,5
AB2	20	6	4	6	6
C*	45	7	10	15	3
AC1	24,5	3,7	3,7	3,7	8,5
AC2	20	6	4	4	4
D*	100	7	10	15	7
AD1	24,5	3,7	2,5	5,5	5,5
AD2	30	6	6	9	4
E*	20	7	7	10	10
AE1	12	3,7	2,5	3,7	5,5
AE2	14	6	4	6	4
F*	45	15	20	20	7
AF1	12	3,7	3,7	3,7	8,5
AF2	20	14	4	9	4
G*	100	20	30	20	20
AG1	24,5	5,5	3,7	8,5	12
AG2	30	14	6	14	14

\* Vergleichssubstanz

In der Tabelle wurden für die Hemmkonzentrationen der erfindungsgemäßen Gemische AB 1 bis AG 2 jeweils die Summen aus den vorhandenen Mengen der Einzelkomponenten aufgenommen, die in den oben angegebenen Gewichtsverhältnissen eingesetzt wurden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Gemische AB 1 bis AG 2 konnten praktisch durchweg synergistische Effekte beobachtet werden.

#### 40 Beispiel 2

Als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindung wurde Benzyl-dimethyl-n-dodecyl/n-tetradecyl-ammoniumchlorid (70 Mol-% C<sub>12</sub>; 30 Mol-% C<sub>14</sub>; Produkt H) eingesetzt. Als antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindungen kamen die Produkte B, C, D, F und G zum Einsatz.

Produkt H wurde mit den Produkten B, C, D, F und G zu folgenden erfindungsgemäßen Gemischen kombiniert:

#### 50 Gemisch HB 1

4,5 GT Produkt H  
1 GT Produkt B

55

Gemisch HB 2

1 GT Produkt H  
1 GT Produkt B

5

Gemisch HC 1

10 4.5 GT Produkt H  
1 GT Produkt C

Gemisch HC 2

1 GT Produkt H  
1 GT Produkt C

20

Gemisch HD 1

4.5 GT Produkt H  
25 1 GT Produkt D

Gemisch HD 2

30

1 GT Produkt H  
1 GT Produkt D

35

Gemisch HF 1

4.5 GT Produkt H  
1 GT Produkt F

40

Gemisch HF 2

45 1 GT Produkt H  
1 GT Produkt F

Gemisch HG 1

50 4.5 GT Produkt H  
1 GT Produkt G

55

Gemisch HG 2

1 GT Produkt H  
1 GT Produkt G.

5

Die mikrobiologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Gemische (Produkte HB 1 bis HG 2) im Vergleich zu den Einzelkomponenten (Produkte B, C, D, F, G und H) wurde gegenüber den im Beispiel 1 beschriebenen Testkeimsuspensionen bestimmt. Die Hemmkonzentrationen wurden analog Beispiel 1 ermittelt. Die gefundenen Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

10

TABELLE I

15

20

25

30

35

Hemmkonzentrationen der Gemische HB 1 bis HG 2 in ppm im Vergleich zu den Einzelkomponenten B, C, D, F, G und H					
Produkt	Testkeim				
	1	2	3	4	5
H*	70	45	4,5	15	70
B*	70	7	10	15	4,5
HB1	37	1,2	3,7	8,5	12
HB2	20	9	4	4	4
C*	45	7	10	15	3
HC1	37	5,5	3,7	5,5	8,5
HC2	20	9	4	4	4
D*	100	7	10	15	7
HD1	24,5	3,7	3,7	3,7	5,5
HD2	30	6	3	4	4
F*	45	15	20	20	7
HF1	37	5,5	3,7	8,5	12
HF2	30	9	6	14	4
G*	100	20	30	20	20
HG1	55	3,7	5,5	8,5	8,5
HG2	30	14	6	9	14

\* Vergleichssubstanz

40

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Gemische HB1 bis HG2 gegen die Testkeime 1 bis 5 konnten praktisch durchweg synergistische Effekte beobachtet werden.

**Ansprüche**

45

1. Antimikrobiell wirksame Gemische enthaltend

a) mindestens eine antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindung und

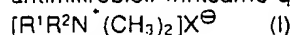
b) mindestens eine antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindung,

wobei die Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a : b im Bereich von 0,3 : 1 bis 9 : 1 vorliegen.

50

2. Antimikrobiell wirksame Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a : b im Bereich von 1 : 1 bis 6 : 1 vorliegen.

3. Antimikrobiell wirksame Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen Substanzen enthalten, die der Formel I

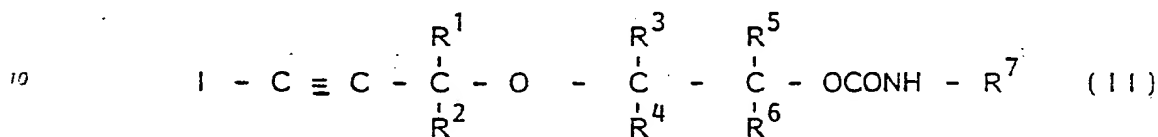


55

entsprechen, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und einen vorzugsweise geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest und X<sup>⊖</sup> ein Halogenidanion, vorzugsweise ein Chloridanion darstellen, wobei nur einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> ein Benzylrest sein kann.

4. Antimikrobiell wirksame Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen Benzyldimethyl-n-dodecylammoniumchlorid, Benzyldimethyl-n-tetradecylammoniumchlorid oder Gemische dieser Verbindungen enthalten.

5. Antimikrobiell wirksame Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindungen Substanzen enthalten, die der Formel (II)



entsprechen.

15 in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder cyclische Alkylreste mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  zusammengenommen  $-(\text{CH}_2)_n$  bedeuten, wobei  $n$  4 bis 6 ist,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$ , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Arylreste oder  $\text{CCl}_3$  bedeuten oder  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^5$  oder  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^6$  zusammengenommen  $-(\text{CH}_2)_n$  bedeuten, wobei  $n$  3 bis 5 ist, und  $\text{R}^7$  Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder cyclische Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylreste, substituierte Arylreste, Alkylreste oder Arylsulfonylreste bedeutet.

6. Antimikrobiell wirksame Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserhaltige Konzentrate mit einer Gesamtkonzentration der Komponenten a und b zwischen 3 und 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Konzentrat, vorliegen.

25 7. Antimikrobiell wirksame Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserhaltige gebrauchsfertige antimikrobielle Mittel mit einer Gesamtkonzentration der Komponenten a und b zwischen 0,005 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, vorliegen.

8. Verwendung der antimikrobiell wirksamen Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 7 in der Stalldesinfektion.

30 9. Verwendung der antimikrobiell wirksamen Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 7 in der Desinfektion von Melkanlagen.

10. Verwendung der antimikrobiell wirksamen Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 7 zum Konservieren von Pflanzenvermehrungsmaterial.

35 11. Verwendung der antimikrobiell wirksamen Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 7 zum Materialschutz, insbesondere zum Holzschutz.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 8886

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 093 962 (HENKEL KG) * Seite 5, Zeilen 5-25; Ansprüche * & DE-A-3 216 895 (Kat. D,A) ---	1-11	A 01 N 47/24 A 01 N 47/20 A 01 N 47/18 A 01 N 47/12
D,A	KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Band 19, 3. Auflage, 1982, Seite 530, J. Wiley & Sons, New York, US * Zeilen 29-45 * ---	1-11	B 27 K 3/50 // (A 01 N 47/24 A 01 N 43:40 A 01 N 33:12 ) (A 01 N 47/20 A 01 N 43:40 A 01 N 33:12 ) (A 01 N 47/18 A 01 N 43:40 A 01 N 33:12 ) (A 01 N 47/12 A 01 N 43:40 A 01 N 33:12 )
A	EP-A-0 093 963 (HENKEL) * Seite 6, Zeile 27 - Seite 7, Zeile 9; Ansprüche * & DE-A-3 216 894 (Kat. D,A) ---	1-11	
A	EP-A-0 189 844 (DR. WOLMAN GmbH) * Seite 1, Zeile 22 - Seite 3, Zeile 22; Ansprüche * -----	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int. Cl.4)  A 01 N B 27 K
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-09-1988	Prüfer FLETCHER A.S.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.82 (10/80)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**